

## Method of delivering gas into reaction chamber and shower head used to deliver gas

Patent Number: US6478872  
 Publication date: 2002-11-12  
 Inventor(s): CHAE YUN-SOOK (KR); KANG SANG-BOM (KR); LEE SANG-IN (KR); RYU KYU-WAN (KR); JEON IN-SANG (KR)  
 Applicant(s): SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD (KR)  
 Requested Patent: JP2000212752  
 Application Number: US19990467313 19991220  
 Priority Number (s): KR19990001279 19990118  
 IPC Classification: C30B25/00; C30B25/02; C30B25/14; C30B25/16  
 EC Classification: C30B25/14; C23C16/455  
 Equivalents: KR2000051046

### Abstract

A method of delivering two or more mutually-reactive reaction gases when a predetermined film is deposited on a substrate, and a shower head used in the gas delivery method, function to increase the film deposition rate while preventing formation of contaminating particles. In this method, one reaction gas is delivered toward the edge of the substrate, and the other reaction gases are delivered toward the central portion of the substrate, each of the reaction gases being delivered via an independent gas outlet to prevent the reaction gases from being mixed. In the shower head, separate passages are provided to prevent the first reaction gas from mixing with the other reaction gases by delivering the first reaction gas from outlets formed around the edge of the bottom surface of the shower head. The other reaction gases are delivered from outlets formed in the central portion of the bottom surface of the shower head. Accordingly, one of the mutually-reactive gases is delivered toward the central portion of the substrate, and the others are delivered toward the edge of the substrate

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Description

### BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] 1. Field of the Invention

[0003] The present invention relates to a method of delivering reaction gases during deposition of a predetermined layer onto a substrate with two or more mutually-reactive reaction gases, and a shower head used to introduce the reaction gases.

[0004] 2. Description of the Related Art

[0005] Physical vapor deposition (PVD, also referred to as "sputtering"), chemical vapor deposition (CVD), atomic layer deposition (ALD), and pulsed CVD (PCVD, the details of which will be described later) can be used to form a predetermined layer by depositing a vapor material on a substrate. When a predetermined layer is formed by conventional vapor deposition methods, source gases (reaction gas) are generally provided by a shower head installed at the upper portion of a reaction chamber.

[0006] FIGS. 1 and 2 show a mixing-type shower head. Here, first and second reaction gases enter into a shower head 10 at the same time or at different times, according to the opening or closing action of valves 16, via intakes 12 and 14, respectively. The first and second reaction gases are mixed in the shower head 10, exit through outlets 18 on the bottom surface of the shower head 10, and are deposited on a substrate (not shown) loaded in a reaction chamber. However, in the mixing-type shower head 10 having such a configuration, the first and second reaction gases, particularly if they are mutually reactive, react with each

other and form particles, which are deposited within the shower head 10. Therefore, the shower head is easily contaminated.

[0007] FIGS. 3 and 4 show a separative type shower head 30, for separately providing first and second reaction gases, to solve the above problem. Referring to FIGS. 3 and 4, different passages are provided to prevent the first and second reaction gases from reacting with each other within the shower head 30, such that the first and second reaction gases are discharged respectively via separate sets of interspersed outlets 38 and 40. However, when PCVD is performed using the separative type shower head 30, the first reaction gas and other reactants remaining within the reaction chamber flow backward and into the passage for the second reaction gas, because there is no downward flow at that point coming from the passage for the second reaction gas. Then, when the second reaction gas is delivered, it reacts with the first gas and other reactants, thereby producing contaminating particles. Likewise, the same thing occurs in the passage for the first reaction gas, which becomes contaminated with the second reaction gas when only the second reaction gas is flowing.

[0008] Meanwhile, during introduction of the first and second reaction gases, a predetermined amount of inert carrier gas can be used to help carry the reaction gases. Accordingly, the backward flow of a reaction gas through a passage for the other reaction gas which is not being delivered is prevented by continuously delivering the inert carrier gas independently of the delivery of the reaction gas, or by purging the reaction gas remaining within the shower head and the reaction chamber by increasing the flow rate of a purge gas. In the case where the carrier gas is continuously delivered as described above, the carrier gas acts as the purge gas when neither of the two reaction gases is being delivered.

[0009] However, the continuous delivery of the carrier gas and the increase in the flow rate of the purge gas cause a reaction gas adsorbed on the substrate to be purged, so that the deposition rate of a film is significantly decreased. For example, when a TiN film is deposited by using the shower head shown in FIGS. 3 and 4, the relationship between the flow rate of a purge gas and the deposition rate of the TiN film is shown in FIG. 5. Here,  $TiCl_4$  is used as a first reaction gas,  $NH_3$  is used as a second reaction gas, and Ar is used as a purge gas. As can be seen from FIG. 5, when the flow rate of purge gas increases to over 200 sccm, the deposition rate of the TiN film falls below 10 Å/min. Therefore, the conventional gas delivery method is not appropriate for a practical mass production process. According to several experiments, it becomes evident that setting the flow rate of purge gas to over about 500 sccm prevents contaminating particles from being produced. However, it can be seen that setting the flow rate of the purge gas to over 500 sccm greatly reduces the speed of growth of the TiN film.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] To solve the above problems, it is an object of the present invention to provide a method of delivering gas whereby problems of both an increase in contaminating particles and a reduction in deposition rate can be solved, and to provide a shower head appropriate for the gas delivery method.

[0011] Accordingly, to achieve the first object, the present invention provides a gas delivery method in which a first reaction gas is delivered toward the edge of the substrate, and the other reaction gases are delivered toward the central portion of the substrate, each of the reaction gases being delivered via independent gas outlets to prevent the reaction gases from being mixed. Here, the predetermined film can be deposited by atomic layer deposition (ALD) or pulsed chemical vapor deposition (PCVD).

[0012] The other reaction gases include second and third reaction gases each reactive to the first reaction gas, and the second and third reaction gases can be delivered simultaneously with the first reaction gas. The second and third reaction gases can be simultaneously delivered via the same gas outlet to be mixed with each other or alternately delivered via the same gas outlet at different times to prevent the two reaction gases from being mixed. Alternatively, the second and third reaction gases can be delivered via independent gas outlets, respectively, to prevent the two reaction gases from being mixed.

[0013] According to another embodiment of the present invention, there is provided a gas delivery method including: delivering the first reaction gas toward the edge of the substrate for a designated period of time; purging the reaction gas remaining within the reaction chamber while blocking the inflow of the first reaction gas; delivering the second reaction gas toward the central portion of the substrate for a designated period of time; and purging the reaction gas remaining within the reaction chamber while blocking the inflow of the second reaction gas.

[0014] In the steps of delivering the first reaction gas and the second reaction gas, each of the first and second reaction gases is delivered together with a carrier gas in order to smoothly supply the first and second reaction gases. The reaction chamber is purged by continuously delivering only the carrier gas while blocking the first and second reaction gases during each of the purging steps. Also, the first reaction gas delivering step, the purging step, the second reaction gas delivering step, and the purging step can be repeated to deposit the material to a desired thickness.

[0015] The shower head appropriate for carrying out the above method is installed at the upper portion of a reaction chamber in which a substrate is seated on the lower portion. The shower head has a gas supply

line formed on the upper surface of the shower head for receiving a first reaction gas from a supply source of the first reaction gas; gas supply lines formed on the upper surface of the shower head for receiving other reaction gases from a supply source of the other reaction gases; a plurality of outlets for the first reaction gas formed along the edge of the lower surface of the shower head for discharging the first reaction gas; a plurality of outlets for each of the other reaction gases formed on the central portion of the lower surface of the shower head, for discharging the other reaction gases; a gas passage formed within the body of the shower head, for connecting the gas supply line for the first reaction gas to the plurality of outlets for the first reaction gas; and gas passages formed independently of the gas passage for the first reaction gas within the body of the shower head, for connecting the supply lines for the other reaction gases to the plurality of outlets for each of the other reaction gases.

[0016] Here, the plurality of outlets for the first reaction gas can be extended further downward toward the substrate than the plurality of outlets for each of the other reaction gases such that the plurality of outlets for the first reaction gas are closer to the substrate installed in the chamber than the plurality of outlets for each of the other reaction gases when the shower head is installed in the upper portion of the reaction chamber.

[0017] According to the present invention, one of the mutually-reactive reaction gases is delivered toward the edges of a substrate, and the others are delivered independently toward the center of the substrate. Thus, generation of contaminating particles within a shower head and a reaction chamber can be prevented, and a high deposition rate can be obtained.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0018] The above objectives and advantages of the present invention will become more apparent by describing in detail preferred embodiments thereof with reference to the attached drawings in which:

[0019] FIG. 1 is a cross-sectional view illustrating the configuration of a conventional mixing-type shower head;

[0020] FIG. 2 is a bottom view of the shower head of FIG. 1;

[0021] FIG. 3 is a cross-sectional view illustrating the configuration of a conventional separative type shower head;

[0022] FIG. 4 is a bottom view of the shower head of FIG. 3;

[0023] FIG. 5 is a graph showing the relationship between the flow rate of a purge gas and deposition rate when a TiN film is formed on a substrate using the shower head of FIGS. 3 and 4;

[0024] FIG. 6 is a cross-sectional view illustrating the configuration of an embodiment of a shower head used in a gas delivery method according to the present invention;

[0025] FIG. 7 is a bottom view of the shower head of FIG. 6;

[0026] FIG. 8 is a cross-sectional view illustrating the configuration of another embodiment of a shower head used in a gas delivery method according to the present invention;

[0027] FIG. 9 is a bottom view of the shower head of FIG. 8;

[0028] FIGS. 10 through 13 are views conceptually illustrating a gas delivery method according to embodiments of the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0029] Hereinafter, preferred embodiments of the present invention will be described referring to the attached drawings. First, the structure of a shower head appropriate for a gas delivery method according to the present invention will be described.

[0030] FIGS. 6 and 7 show the configuration of a shower head according to an embodiment of the present invention. As shown in FIG. 6, gas supply lines 62 and 64, for first and second reaction gases, and respective valves 66 are installed over a shower head 60 according to the present embodiment. Supply lines 68 for a purge gas (carrier gas) transfer the first and second reaction gases and purge the shower head 60 and a reaction chamber (not shown). Supply lines 68 are equipped with valves 70.

[0031] The interior of the shower head 60 has passages for first and second reaction gases to prevent the first and second reaction gases from being mixed. In particular, one reaction gas is allowed to be discharged to outlets 72 formed around the outer edge of the bottom surface of the shower head 60, and the other reaction gas is allowed to be discharged to outlets 74 formed in a central portion of the bottom surface of the shower head 60. That is, as shown in FIG. 7, the bottom surface of the shower head 60 is provided with a plurality of first reaction gas outlets 72 which are spaced apart from each other along the edge, and a plurality of second reaction gas outlets 74 which are spaced apart from each other in the central portion.

[0032] In particular, instead of being interspersed across the bottom surface of the conventional shower head as shown in FIG. 4, the first reaction gas outlets 72 are grouped around the outside edge of the bottom surface of the shower head, and the second reaction gas outlets 74 are grouped in the central

portion of the bottom surface of the shower head. Therefore, when delivering the first reaction gas from the first gas outlets grouped along the outside edge of the bottom surface of the shower head, there is less backward flow of the first reaction gas into the gas outlets for the second reaction gas than there would be in the conventional interspersed shower head.

[0033] A third reaction gas which is reactive to the first reaction gas can be supplied together with the second reaction gas through the second reaction gas supply line 64. Here, if the second and third reaction gases do not react with each other or weakly react with each other, they can be supplied simultaneously. On the other hand, if they are reactive, they can be alternately supplied at different times.

[0034] FIGS. 8 and 9 show the configuration of a shower head according to another embodiment of the present invention. The shower head 80 shown in FIGS. 8 and 9 is obtained by further adding a third reaction gas supply line 86 and third reaction gas outlets 98 to the shower head shown in FIGS. 6 and 7. Here, third reaction gas outlets 98 are independent of first and second reaction gas outlets 72 and 74. Third reaction gas passages for connecting the third reaction gas supply line 86 to each of the third reaction gas outlets 98 are separate from the first and second reaction gas passages, such that the three reaction gases can be delivered independently of one another. Third reaction gas supply line 86 is also provided with a purge gas line 68 and valve 70.

[0035] In any of the shower heads of FIGS. 6 through 9, the first reaction gas outlets 72 can be extended farther downward than the second/third reaction gas outlets 74 and 98, so that the first reaction gas outlets 72 are closer to a substrate loaded in a reaction chamber. This is illustrated by reference numeral 142 in FIG. 11. This downward extension of the first reaction gas outlets further assists in preventing backward flow of the first reaction gas into the second (or third) reaction gas outlets. It is also preferable that the first reaction gas outlets 142 face the edge of a substrate or are located beyond the outside of the substrate, so that the diameter of the shower head is greater than or equal to that of the substrate.

[0036] A method of delivering gas according to an embodiment of the present invention will now be described. FIGS. 10 through 13 conceptually illustrate processes for delivering gases according to embodiments of the present invention.

[0037] Referring to FIG. 10, a first reaction gas and a carrier gas come out of outlets 140 formed on the edge of a shower head and flow toward the edge of a substrate 110 loaded on a substrate holder 120 in a reaction chamber 100, as indicated by arrows B. A second reaction gas and a carrier gas come out of outlets 130 formed in the central portion of the shower head and flow toward the central portion of the substrate 110, as indicated by arrow A. In this way, a direct purging effect of a purge gas (carrier gas) on a substrate is reduced, so that a reduction in the deposition rate is prevented despite an increase in the flow rate of the purge gas. In addition, since the outlets 130 and 140 are segregated from each other, the first and second reaction gases cannot easily flow backward into outlets for the second and first reaction gases respectively, so that contamination of the interior of the shower head and gas lines is prevented.

[0038] Here, it is preferable that the first reaction gas outlets 140 face the outside edge of the substrate 110 or are located beyond the edge of the substrate 110 in order to prevent excessive purging of the second reaction gas adsorbed on the substrate 110. This is easily accomplished by using a shower head whose diameter is greater than or equal to the diameter of the substrate, as described above.

[0039] FIG. 11 conceptually shows a process for delivering a gas according to another embodiment of the present invention. The same reference numerals as those in FIG. 10 denote the same elements, so they will not be described in detail.

[0040] In the embodiment of FIG. 11, a mutual backward flow between the first reaction gas C and the second reaction gas A can be even more effectively prevented by using a shower head having a structure in which first reaction gas outlets 142 extend farther toward the substrate 110 than the second reaction gas outlets 130.

[0041] In another embodiment as shown in FIG. 12, only the second reaction gas is delivered as indicated by arrow A, and the first reaction gas is delivered laterally from gas outlets 144 located in the sides of the reaction chamber toward the substrate 110 as indicated by arrows D.

[0042] In still another embodiment as shown in FIG. 13, only the second reaction gas is delivered from a shower head as indicated by arrow A, and the first reaction gas is delivered upward from gas outlets 146 located at the edge of the lower portion of the reaction chamber as indicated by arrows E.

[0043] The first and second reaction gases in the above-described embodiments can be delivered in a PCVD method. PCVD is more fully described in U.S. patent application Ser. No. 09/156,724 filed on Sep. 18, 1998 by a common Assignee, entitled "Method of Forming Metal Nitride Film by Chemical Vapor Deposition and Method of Forming Metal Contact of Semiconductor Device Using the Same", the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference in its entirety. As described in U.S. patent application Ser. No. 09/156,724, PCVD is a type of CVD where reaction gases and purge gases are alternately introduced for a predetermined amount of time in a sequence of a first reaction gas, a purge gas, a second reaction gas, and the purge gas. PCVD is similar to ALD, but PCVD significantly increases

the deposition rate with both chemically-adsorbed and physically-adsorbed reaction gases remaining on a substrate, while only the chemically-adsorbed reaction gas remains on the substrate in the ALD.

[0044] The embodiment according to the present invention applied to the PCVD will now be described in detail.

[0045] First, a semiconductor wafer 110 or a wafer boat (not shown) on which a plurality of substrates are loaded is loaded into a reaction chamber 100 structured as shown in any of FIGS. 10 through 13. The temperature and pressure within the reaction chamber 100 are set to predetermined levels and stabilized.

[0046] Next, a valve installed on the first reaction gas supply line is opened, and a first reaction gas is thus delivered for a predetermined period of time as indicated by arrow B, C, D or E. The first reaction gas delivered toward the edge of the wafer 110 is physically or chemically adsorbed on the wafer 110. Here, a carrier gas together with the first reaction gas can be delivered for a smooth supply of the first reaction gas. An inert gas is used as the carrier gas, and can be delivered via the supply line 68 for a purge gas.

[0047] The valve installed on the first reaction gas supply line is closed to block the supply of the first reaction gas, and the purge gas is delivered for a predetermined period of time to purge reaction gases remaining within the shower head or the reaction chamber without being adsorbed on the wafer 110. Here, when the carrier gas is delivered together with the first reaction gas, purging is performed by blocking only the first reaction gas and continuously delivering the carrier gas, without the need to deliver a special purge gas.

[0048] A second reaction gas is delivered for a predetermined period of time as indicated by the arrows A. The second reaction gas delivered toward the central portion of the wafer 110 reacts with the first reaction gas adsorbed on the wafer 110 to form a desired material film. Here, an inert carrier gas can be delivered together with the second reaction gas to achieve a smooth supply of the second reaction gas.

[0049] A purge gas is delivered for a predetermined period of time while blocking the supply of the second reaction gas, thereby purging reaction gases or contaminating particles remaining within the shower head and the reaction chamber. Here, when a carrier gas is delivered together with the second reaction gas, the carrier gas is continuously delivered while only the second reaction gas is blocked, thereby performing a purging operation without the need to deliver a special purge gas.

[0050] Such a cycle of delivering the first reaction gas, purging, delivering the second reaction gas, and purging can be repeated until a material film having a desired thickness is formed. Also, the order of the first and second reaction gases to be delivered can be changed according to the property of a film desired to be formed.

[0051] An experimental example is provided below, wherein a material film is deposited on a substrate by a PCVD method using a gas delivery method according to the present invention.

[0052] In the present experimental example, a TiN film is formed on a substrate using each of the shower heads shown in FIGS. 3 and 6 to compare the effect of a conventional gas delivery method with that of a gas delivery method according to the present invention. NH<sub>3</sub> and TiCl<sub>4</sub> are used as first and second reaction gases, respectively, and Ar is used as both a carrier gas and a purge gas. The process conditions and one cycle of each of the conventional gas delivery method and the gas delivery method according to the present invention are as follows.

[0053] 1. Conventional gas delivery method

[0054] temperature of substrate: 500[deg.] C.

[0055] pressure: 3 torr

[0056] one cycle: NH<sub>3</sub>100 sccm+Ar 120 sccm (2 sec)->Ar 120 sccm (4 sec)->TiCl<sub>4</sub>3 sccm+Ar 120 sccm (2 sec)->Ar 120 sccm (4 sec)

[0057] 2. Gas delivery method according to the present invention

[0058] temperature of substrate: 500[deg.] C.

[0059] pressure: 4 torr

[0060] one cycle: NH<sub>3</sub>100 sccm+Ar 600 sccm (2 sec)->Ar 600 sccm (4 sec)->TiCl<sub>4</sub>3 sccm+Ar 600 sccm (2 sec)->Ar 600 sccm (4 sec).

[0061] The results obtained by performing tens of cycles under the above-described conditions are shown in the following Table 1:

conventional method according to the  
method present invention

deposition rate (Å/min) 30>30

number of contaminating  
particles >8000<50

surface resistance 150116  
([μ][Ω]-cm)

uniformity (%) of surface 14.3 (standard 8.4 (standard

deviation)deviation)  
 resistance 30 (maximum14.1 (maximum  
 deviation)deviation)

[0062] As can be seen from Table 1, although the two methods have similar deposition rates, they differ widely from each other in the number of contaminating particles formed on a substrate. That is, more than 8000 contaminating particles are observed in the conventional method, but less than 50 contaminating particles are observed in the method according to the present invention. As described above, when the flow rate of the carrier and purge gas (Ar) is increased in the conventional method, the number of contaminating particles is reduced. If the flow rate of Ar is increased to 600 sccm without a change in the other conditions in the conventional method having the above-described conditions, the number of contaminating particles is reduced, but the deposition rate is decreased to 8 Å/min or less. This low deposition rate impedes the use of the conventional method in a mass-production method of semiconductor devices.

[0063] Also, it is evident that the method according to the present invention can obtain superior results compared to the conventional method not only in the deposition rate and the number of contaminating particles, but also in the surface resistance and the uniformity of the surface resistance. That is, it is preferable that a deposited TiN film in the present experimental example has a surface resistance as low as possible since it is generally used as a barrier metal layer. As can be seen from Table 1, the method according to the present invention obtains a smaller surface resistance than the surface resistance of the conventional method, and also obtains excellent results in the uniformity of the surface resistance. Here, the surface resistance was measured at 49 different places on a substrate by a four-point probe method.

[0064] The embodiments according to the present invention and experimental example of a method of delivering mutually-reactive first and second reaction gases have been disclosed above. The gas delivery method according to the present invention is applicable not only to a deposition process using two reaction gases but also to a deposition process using three reaction gases or more such as BST ((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>) or the like. In such a deposition process using three reaction gases, reaction gases can be delivered via the shower head 80 shown in FIG. 8. Here, the reaction gas which most easily flows backward is supplied to the edge of the substrate via the first reaction gas supply line 62, and the remaining reaction gases are supplied to the central portion of the substrate via the second and third reaction gas supply lines 64 and 86. In a case when the second and third reaction gases do not mutually react with each other or weakly react with each other, the shower head 60 shown in FIG. 6 or a gas delivery system shown in FIGS. 10 through 13 can be used. That is, one reaction gas having a strong reactivity is delivered toward the edge of the substrate via the first reaction gas supply line 62 (or as indicated by arrow B, C, D or E) while the remaining second and third reaction gases are delivered toward the central portion of the substrate via the second reaction gas supply line 64 (or as indicated by arrow A). Here, the second and third reaction gases can be delivered simultaneously, or can be delivered alternately at different times.

[0065] According to the gas delivery method and the shower head according to the present invention as described above, in which mutually-reactive reaction gases are delivered to a substrate, one of the mutually-reactive gases is delivered toward the edge of the substrate, and the others are delivered toward the central portion of the substrate. Therefore, the deposition rate can be increased, and contaminating particles can be prevented from being produced within the shower head and a reaction chamber.

[0066] The present invention is not limited to the embodiments set forth above, and it is clearly understood that many variations may be made within the scope of the present invention by anyone of skill in the art.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Claims

What is claimed is:

[0067] 1. A method of delivering into a reaction chamber at least two mutually-reactive reaction gases to form a film on a substrate seated within the reaction chamber, the method comprising: delivering a first one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber toward the outer peripheral edge of the substrate, via first gas outlets, for a first designated period of time; and delivering a second one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber toward a central portion of the substrate, via second gas outlets discrete from the first gas outlets, during a time different from when the first one of the mutually-reactive reaction gases is being delivered into the reaction chamber through said first gas outlets; wherein the first and second ones of the mutually-reactive reaction gases are alternately delivered into the reaction chamber via the respective first gas outlets and second gas outlets to prevent the first and second ones of the mutually-reactive reaction gases from mixing with each other within the first and second gas outlets.



[0068] 2. The method as claimed in claim 1, wherein each of the first and second ones of the reaction gases is delivered into the reaction chamber together with a carrier gas.

[0069] 3. The method as claimed in claim 2, wherein the carrier gas is inert.

[0070] 4. The method as claimed in claim 2, and further comprising purging the reaction chamber by delivering only the carrier gas for a period of time occurring between the times at which the first and second ones of the reaction gases are being delivered into the reaction chamber.

[0071] 5. The method as claimed in claim 1, and further comprising delivering a third reaction gas into the reaction chamber, via said second gas outlets, so as to mix with the second one of the reaction gases during their delivery into the reaction chamber, the first and third reaction gases being mutually-reactive.

[0072] 6. The method as claimed in claim 1, further comprising delivering a third reaction gas into the reaction chamber, via third gas outlets discrete from said first and second gas outlets, during a time different from the times the first and second ones of the reaction gases are being delivered into the reaction chamber, the first and third reaction gases being mutually-reactive, wherein the first, second and third reaction gases are alternately delivered into the reaction chamber via the respective first gas outlets, second gas outlets and third gas outlets to prevent the reaction gases from mixing with each other within the first, second and third gas outlets.

[0073] 7. The method as claimed in claim 1, wherein said delivering of the first one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the first reaction gas downward into an upper peripheral portion of the reaction chamber, and said delivering of the second one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the second reaction gas downward into a central upper portion of the reaction chamber.

[0074] 8. The gas delivery method as claimed in claim 1, wherein said delivering of the first one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the first reaction gas laterally inward from a peripheral portion of the reaction chamber, and said delivering of the second one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the second reaction gas downward into a central upper portion of the reaction chamber.

[0075] 9. The gas delivery method as claimed in claim 1, wherein said delivering of the first one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the first reaction gas upward into an lower peripheral portion of the reaction chamber, and said delivering of the second one of the mutually-reactive reaction gases into the reaction chamber comprises directing the second reaction gas downward into a central upper portion of the reaction chamber.

[0076] 10. A method of delivering into a reaction chamber a first reaction gas containing elements of a material to be deposited on a substrate seated within the reaction chamber, and a second reaction gas for forming the material by reacting with the first reaction gas, the method comprising steps of: (a) delivering the first reaction gas into the reaction chamber toward an outer peripheral edge of the substrate, via first gas outlets; (b) after a period of time has elapsed during the delivering of the first reaction gas, purging the reaction chamber while preventing the first reaction gas from flowing into the reaction chamber; (c) delivering the second reaction gas into the reaction chamber toward a central portion of the substrate, via second gas outlets discrete from said first gas outlets, and during a time different from when the first reaction gas is being delivered into the reaction chamber; and (d) after a period of time has elapsed during the delivering of the second reaction gas, purging the reaction chamber while preventing the second reaction gas from flowing into the reaction chamber.

[0077] 11. The gas delivery method as claimed in claim 10, wherein each of the first and second reaction gases is delivered into the reaction chamber together with a carrier gas, and the purging of the reaction chamber comprises continuously delivering only the carrier gas into the reaction chamber while preventing the reaction gas from flowing into the reaction chamber.

[0078] 12. The method as claimed in claim 11, wherein the carrier gas is inert.

[0079] 13. The method as claimed in claim 10, wherein the delivering of the reaction gases into the reaction

chamber, and the purging of the reaction chamber are repeated to form a layer of the material having a desired thickness on the substrate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



## 書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開2000-212752(P2000-212752A)  
(43)【公開日】平成12年8月2日(2000. 8. 2)  
(54)【発明の名称】反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッド  
(51)【国際特許分類第7版】

C23C 16/455  
H01L 21/31

## 【FI】

C23C 16/455  
H01L 21/31

B

【審査請求】未請求

【請求項の数】19

【出願形態】OL

【全頁数】9

(21)【出願番号】特願2000-8699(P2000-8699)

(22)【出願日】平成12年1月18日(2000. 1. 18)

(31)【優先権主張番号】1999P-1279

(32)【優先日】平成11年1月18日(1999. 1. 18)

(33)【優先権主張国】韓国(KR)

(71)【出願人】

【識別番号】390019839

【氏名又は名称】三星電子株式会社

【住所又は居所】大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72)【発明者】

【氏名】蔡 允 淑

【住所又は居所】大韓民国ソウル特別市東大門区典農2洞103-582番地

(72)【発明者】

【氏名】全 麟 商

【住所又は居所】大韓民国ソウル特別市冠岳区奉天11洞180-354番地 聖徳ビル-302号

(72)【発明者】

【氏名】姜 尚 範

【住所又は居所】大韓民国ソウル特別市瑞草区盤浦本洞1069番地 盤浦アパート15棟202号

(72)【発明者】

【氏名】李 相 ▲イン▼

【住所又は居所】大韓民国京畿道水原市八達区梅灘2洞1211番地 韓国1次アパート104棟706号

(72)【発明者】

【氏名】柳 圭 完

【住所又は居所】大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞957-6番地 清明マウル碧山アパート335棟304号

(74)【代理人】

【識別番号】100086368

【弁理士】

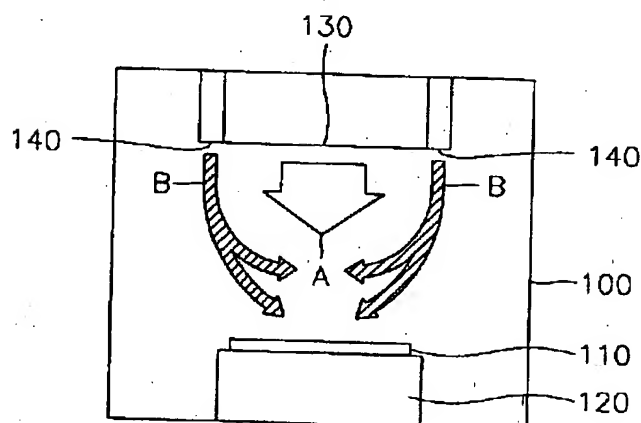
【氏名又は名称】萩原 誠

## 要約

### (57)【要約】

【課題】汚染粒子の増加及び蒸着速度の低下の問題を同時に解決する反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドを提供する。

【解決手段】第1反応ガスBと残りの反応ガスAとが互いに混合しないように、個々のガス注入口を介して、第1反応ガスBは基板110の縁部に向けて流入し、残りの反応ガスAは基板110の中心部に向けて個々に流入する。さらに、第1反応ガスB及び残りの反応ガスAがシャワーヘッド内にて互いに混合しないように、通路を個々に設け、第1反応ガスBの放出口140はシャワーヘッドの底面の縁部に形成し、残りの反応ガスAの放出口130はその中央部に形成する。これによりシャワーヘッド及び反応チャンバ100の内部における汚染粒子の生成を抑え、蒸着速度を増大させる。



## 請求の範囲

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】反応チャンバ内に載置された基板に所定の膜を蒸着するため、相互反応性のある2種類又はそれ以上の反応ガスを前記反応チャンバ内に流入する反応チャンバガス流入方法であって、第1反応ガスと残りの反応ガスとは互いに混合しないように個々のガス注入口を介して供給され、前記第1反応ガスは前記基板の縁部に向けて流入し、前記残りの反応ガスは前記基板の中心部に向けて流入させることを特徴とする反応チャンバガス流入方法。

【請求項2】前記所定の膜は、原子層成長法(ALD)により蒸着されることを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項3】前記第1反応ガス及び残りの反応ガスは、それぞれ所定の時間交互に流入させることを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項4】前記第1反応ガス及び残りの反応ガスは、それぞれ円滑な供給のために運搬ガスと共に流入させることを特徴とする請求項3に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項5】前記運搬ガスは、不活性気体であることを特徴とする請求項4に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項6】前記第1反応ガス及び残りの反応ガスを流入する間は、所定時間前記運搬ガスのみを流入して前記反応チャンバをパージすることを特徴とする請求項4に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項7】前記残りの反応ガスには、前記第1反応ガスと反応性のある第2及び第3反応ガスが含まれ、この第2及び第3反応ガスは同じガス注入口を介して互いに混合するように同時に流入するか、或いは互いに混合しないように間をおいて交互に流入するいずれかの方法により供給することを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項8】前記残りの反応ガスには、前記第1反応ガスと反応性のある第2及び第3反応ガスが含

まれ、前記第2及び第3反応ガスは互いに混合しないように個々のガス注入口を介して流入させることを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項9】前記第1反応ガスは前記反応チャンバの上方の縁部に設けられたガス注入口を介して上方から流入し、前記残りの反応ガスは前記反応チャンバの上方の中央部に設けられたガス注入口を介して上方から流入することを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項10】前記第1反応ガスは前記反応チャンバの側面に設けられたガス注入口を介して側面から流入し、前記残りの反応ガスは前記反応チャンバの上方の中央部に設けられたガス注入口を介して上方から流入することを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項11】前記第1反応ガスは前記反応チャンバの底面の縁部に設けられたガス注入口を介して下方から流入し、前記残りの反応ガスは前記反応チャンバの上方の中央部に設けられたガス注入口を介して上方から流入することを特徴とする請求項1に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項12】反応チャンバ内に載置された基板上に所定の物質を蒸着するために前記物質の一部の元素を含む第1反応ガス、及び前記第1反応ガスと反応して前記物質を形成する第2反応ガスを個々のガス注入口を介して流入する反応チャンバガス流入方法であって、(a)前記基板の縁部に向けて前記第1反応ガスを所定時間流入するステップと、(b)前記第1反応ガスの流入を遮断し、前記反応チャンバ内に残留する反応ガスをパージするステップと、(c)前記基板の中心部に向けて前記第2反応ガスを所定時間流入するステップと、(d)前記第2反応ガスの流入を遮断し、前記反応チャンバ内に残留する反応ガスをパージするステップとを含むことを特徴とする反応チャンバガス流入方法。

【請求項13】前記ステップ(a)及び(c)のそれぞれは前記第1及び第2反応ガスの円滑な供給のために運搬ガスを共に流入し、前記ステップ(b)及び(d)のそれぞれは前記第1及び第2反応ガスを遮断して運搬ガスのみを流入し続けることによりパージすることを特徴とする請求項12に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項14】前記運搬ガスは、不活性気体であることを特徴とする請求項13に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項15】前記物質は、所望の膜厚にて蒸着するため、前記ステップ(a)ないしステップ(d)を繰り返すことを特徴とする請求項12に記載の反応チャンバガス流入方法。

【請求項16】下部に基板が載置された反応チャンバの上部に装着されて、互いに反応性のある2種類またはそれ以上の反応ガスを供給するシャワーヘッドであって、前記シャワーヘッドの上面に形成され、第1反応ガスの供給源から前記第1反応ガスを供給する第1ガス供給口と、前記シャワーヘッドの上面に形成され、前記第1反応ガスを除いた残りの反応ガスの供給源から前記残りの反応ガスを供給する残りのガス供給口と、前記シャワーヘッドの底面の縁部に形成された多数の第1ガス放出口と、前記シャワーヘッドの底面の中央部に多数形成された残りのガス放出口と、前記シャワーヘッドの胴体内部に形成され、前記第1ガス供給口と前記多数の第1ガス放出口とを結ぶ第1ガス通路と、前記シャワーヘッドの胴体内部に前記第1ガス通路と独立的に形成され、前記残りのガス供給口と前記多数の残りのガス放出口とを結ぶ残りのガス通路とを含むことを特徴とするシャワーヘッド。

【請求項17】前記多数の第1ガス放出口は、前記多数の残りのガス放出口に比べ下方にさらに延在させて、前記シャワーヘッドを前記反応チャンバの上部に装着したとき、前記多数の第1ガス放出口が前記基板にさらに近接するように設けたことを特徴とする請求項16に記載のシャワーヘッド。

【請求項18】前記多数の第1ガス放出口が形成された前記シャワーヘッドの底面の縁部の半径は、前記基板の半径以上の大きさに設けていることを特徴とする請求項16に記載のシャワーヘッド。

【請求項19】前記残りの反応ガスには、前記第1反応ガスと反応性のある第2及び第3反応ガスが含まれ、前記第2及び第3反応ガスを供給するための前記残りのガス通路をそれぞれ独立的に設けて流入させることを特徴とする請求項16に記載のシャワーヘッド。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドに

係り、より詳細には半導体装置の製造に際して相互反応性のある2種類以上の反応ガスを流入して基板上に所定の膜を蒸着させる反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】気体状の物質を供給して基板上に所定の膜を形成する方法には、物理気相蒸着法(Physical Vapor Deposition: スパッタリングとも言う。以下、PVD)、化学気相蒸着法(Cheical Vapor Deposition、以下、CVD)、原子層成長法(Atomic Layer Deposition、以下、ALD)、パルスCVD(Pulsed CVD、以下、PCVD、パルスCVDの詳細については後述する)などがある。本発明は、特にCVD、ALD、PCVDに適用可能なガス流入方法に関するものであり、先ず、従来のガス流入方法及びその問題点を添付した図面に基づき説明すれば、以下の通りである。一般に、気相蒸着により所定の膜を形成するとき、ソースガス(反応ガス)は反応チャンバの上部に装着されたシャワーヘッドにより供給される。図1は、このような従来の混合式シャワーヘッドの構造を示した断面図である。また、図2は、図1に示したシャワーヘッドの底面図である。

【0003】図1及び図2に示すように、従来のシャワーヘッドは、第1及び第2反応ガスがそれぞれの注入口12、14を介して弁16の開閉動作に応じて同時、或いは異なるタイミングのいずれかによりシャワーヘッド10内に流入させる。第1及び第2反応ガスは、シャワーヘッド10内にて混合され、シャワーヘッド10の底面の放出口18から放出されて反応チャンバ内に載置した基板(図示せず)上に蒸着される。ところが、この構造のシャワーヘッド10(混合式)は、特に第1及び第2反応ガスが相互反応性がある場合、シャワーヘッド10内にて互いに反応して粒子を生成し、シャワーヘッド10内に蒸着されることにより、シャワーヘッドが汚れ易い問題があった。

【0004】この問題を解決するため、第1及び第2反応ガスの供給を個々に行う分離式のシャワーヘッド30が提案された。図3は、このような従来の分離式シャワーヘッドの構造を示した断面図である。また、図4は、図3に示したシャワーヘッドの底面図である。図3及び図4に示すように、従来の分離式シャワーヘッドは、第1及び第2反応ガスがシャワーヘッド30内にて互いに反応しないように、個々の通路を設けて別々の放出口38、40から放出されるように形成されている。ところが、2種類以上の反応ガスを交互に流入して膜を蒸着する場合には、1つの反応ガス、例えば、第1反応ガスのみが流入するタイミングのとき、第2反応ガスのための通路に第1反応ガス及び反応チャンバ内に残留する他の反応物などが逆流して溜まってしまい、以後、第2反応ガスが流入すると互いに反応して汚染粒子を生成する問題があった。これは、第1反応ガスが流入する通路でも同様である。

【0005】一方、第1及び第2反応ガスの流入に際しては、反応ガスの運搬(排出)を助けるため、不活性ガスよりなる運搬ガスを所定の流量にて共に流入することが可能である。この場合、前述した問題を解決するため、運搬ガスを反応ガスの流入タイミングとは異なって流入し続けたり、また、この運搬ガスによるパージガス(前述したように、運搬ガスを流入し続けて両反応ガスを共に混合しないタイミングで交互に供給した場合、この運搬ガスが反応ガスを排出させるパージガスとして機能する)の流量を増やしてシャワーヘッド及び反応チャンバ内に残留する反応ガスをパージさせることにより、流入していない反応ガスの通路に他の反応ガスが逆流することを防止する方法が提案されている。

【0006】ところが、かかる運搬ガスの継続的な流入やパージガスの流量の増加は、基板上に吸着した反応ガスまでパージしてしまい、結果として膜の蒸着速度が顕著に低下する問題があった。例えば、図3及び図4に示したシャワーヘッドを用い、基板上にTiN膜を蒸着するとき、パージガスの流量と蒸着速度との関係をグラフにて示したものが図5である。ここで、第1反応ガスとしては $\text{TiCl}_4$ 、第2反応ガスとしては $\text{NH}_3$ を用い、パージガスとしてはArを用いた。図5に示すグラフから明らかなように、パージガスの流量を200sccm以上に増やすと、TiN膜の蒸着速度が $10 \text{ \AA} / \text{min}$ 以下に顕著に低下してしまい、実際の量産工程に適用しづらくなる。また、数回の実験により、パージガスの流量は、約500sccmを境界にしてそれ以上にすると、汚染粒子の問題はなくなることが確認できた。しかし、500sccm以上にすると、TiN膜の成長速度があまりにも遅いことが解った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドでは、図1に示したように、第1反応ガスと第2反応ガスとが相互反応することにより粒子を生成してシャワーヘッド10の胴体内に蒸着するため、シャワーヘッドが汚れ易いという不具合があった。また、このような不具合を解決するため、運搬ガスによりシャワーヘッド及び反応チャンバ内に残

留する反応ガスをパージする場合、運搬ガスの流量によっては基板上に吸着した反応ガスまでパージされてしまい、結果として膜の蒸着速度が顕著に低下するとともに、この運搬ガスの流量を調節することが困難であるという不具合があった。本発明は、前述した課題を解決し、汚染粒子の増加及び蒸着速度の低下の問題を同時に解決する反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するため、本発明による反応チャンバガス流入方法は、反応チャンバ内に載置された基板に所定の膜を蒸着するために相互反応性のある2種類またはそれ以上の反応ガスを反応チャンバ内に流入する方法であって、第1反応ガスと残りの反応ガスとは互いに混合しないように個々のガス注入口を介して供給され、第1反応ガスは基板の縁部に向けて流入し、残りの反応ガスは基板の中心部に向けて流入させる。ここで、所定の膜は、ALD或いはP CVD方法により蒸着するのが良い。さらに、第1反応ガスと反応性のある第2及び第3反応ガスのそれぞれは、共に流入可能にするとともに、同じガス注入口を介して互いに混合するように同時に流入するか、或いは互いに混合しないように所定の時間をおいて交互に流入するいずれかの方法により供給する。さらに、第2及び第3反応ガスは、独立したガス注入口を介して流入することもできる。

【0009】さらに、本発明による反応チャンバガス流入方法の他の実施の形態は、反応チャンバ内に載置された基板上に所定の物質を蒸着するため、この物質の一部の元素を含む第1反応ガス及び第1反応ガスと反応して物質を形成する第2反応ガスを個々のガス注入口を介して流入する方法であって、基板の縁部に向けて第1反応ガスを所定時間流入するステップと、第1反応ガスの流入を遮断して反応チャンバ内に残留する反応ガスをパージするステップと、基板の中心部に向けて第2反応ガスを所定時間流入するステップと、第2反応ガスの流入を遮断して反応チャンバ内に残留する反応ガスをパージするステップとを備える。ここで、第1及び第2反応ガスを流入するステップのそれぞれは第1及び第2反応ガスの円滑な供給のために運搬ガスを共に流入するとともに、反応ガスをパージするステップのそれぞれは第1及び第2反応ガスを遮断して運搬ガスのみを流入し続けることによりパージしても良い。さらに、物質は、所望の膜厚にて蒸着するため、第1反応ガスを流入するステップ及びパージするステップと、第2反応ガスを流入するステップ及びパージするステップとを繰り返しても良い。

【0010】また、前述した目的を達成するために、本発明によるシャワーヘッドは、下部に基板が載置された反応チャンバの上部に装着されて互いに反応性のある2種類又はそれ以上の反応ガスを反応チャンバに供給するシャワーヘッドであって、シャワーヘッドの上面に形成されて第1反応ガスの供給源から第1反応ガスを供給される第1ガス供給口と、シャワーヘッドの上面に形成されて第1反応ガスを除いた残りの反応ガスの供給源から残りの反応ガスを供給する残りのガス供給口と、シャワーヘッドの底面の縁部に形成された多数の第1ガス放出口と、シャワーヘッドの底面の中央部に多数形成された残りのガス放出口と、シャワーヘッドの胴体の内部に形成されて第1ガス供給口と多数の第1ガス放出口とを結ぶ第1ガス通路と、シャワーヘッドの胴体内部に第1ガス通路と独立的に形成されて残りのガス供給口と多数の残りのガス放出口とを結ぶ残りのガス通路とを備える。ここで、第1ガス放出口は、残りのガス放出口に比べて下方にさらに延在させ、シャワーヘッドが反応チャンバの上部に装着されたとき、第1ガス放出口をチャンバ内に設置された基板にさらに近接しても良い。また、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドは、相互反応性のある反応ガスを、一方は基板の縁部に向け、他方は基板の中心部に向けて独立的に流入させることにより、シャワーヘッド及び反応チャンバの内部に汚染粒子が生成することを防止し、さらに速い蒸着速度を得ることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドの実施の形態について詳細に説明する。先ず、本発明による反応チャンバガス流入方法に用いるのに好適なシャワーヘッドの構造について説明する。図6は、本発明によるシャワーヘッドの第1の実施の形態を示す断面図である。また、図7は、図6に示したシャワーヘッドの底面図である。

【0012】図6に示すように、本発明によるシャワーヘッドの第1の実施の形態は、上部に第1及び第2反応ガスを各々供給するためのガス供給ライン62及び64と弁66、第1及び第2反応ガスの運搬(排出)及びシャワーヘッド60と反応チャンバのパージのためのパージガス(運搬ガス)を注入する供給ラ

イン68及び弁70が具備されている。シャワーヘッド60の内部は、第1及び第2反応ガスが互いに混合しないように個々の通路を設け、特に一方の反応ガスはシャワーヘッド60の底面の縁部72に放出されるようにし、他の反応ガスはシャワーヘッド60の下面の中央部74に放出されるようにする。すなわち、図7に示すように、シャワーヘッド60の底面は、その縁部に第1反応ガスの放出口72が所定間隔をおいて多数形成され、中央部に第2反応ガスの放出口74が所定間隔をおいて多数形成される。また、第2反応ガスの供給ライン64には、第1反応ガスと反応性のある第3反応ガスを第2反応ガスと共に供給することができる。このとき、第2反応ガスと第3反応ガスとは、お互いに反応性がない場合或いは弱い場合には同時に供給し、一方反応性がある場合には所定の時間をおいて交互に供給する。

【0013】次に、図8及び図9を参照して、本発明によるシャワーヘッドの第2の実施の形態を詳細に説明する。図8は、本発明によるシャワーヘッドの第2の実施の形態を示す断面図である。また、図9は、図8に示したシャワーヘッドの底面図である。図8及び図9に示すように、本発明によるシャワーヘッドの第2の実施の形態は、図6及び図7に示したシャワーヘッドに、第3反応ガスを流入するための第3反応ガス供給ライン86と、底面の中央部に第1及び第2ガス放出口94、96とは別に独立した第3ガス放出口98とを新たに具備している。ここで、第3反応ガス供給ライン86と第3ガス放出口98とを結ぶための第3反応ガス通路は、第1及び第2反応ガス通路と互いに分離し、3種類の反応ガスを互いに独立的に流入できるように形成している。また、このような図6乃至図9に示したシャワーヘッドは、第1反応ガスの放出口72、94が第2反応ガスの放出口74または第3反応ガスの放出口96、98に比べて下方にさらに延在されて、反応チャンバ内に載置された基板とさらに近接するようにしても良い(図11参照)。そして、シャワーヘッドの半径は基板の半径以上の大きさに形成して、第1反応ガスの放出口72、94を基板の縁部又はその外側に向わせれば良い。

【0014】次に、本発明による反応チャンバガス流入方法の実施の形態について詳細に説明する。図10は、本発明による反応チャンバガス流入方法の第1の実施の形態を示す図である。先ず、図10を参照すると、第1反応ガス及び運搬ガスは、シャワーヘッドの縁部に形成された放出口140から放出されて、反応チャンバ100内の基板ホルダ120に載置された基板110の縁部に向けて流入される(B)、第2反応ガス及び運搬ガスは、シャワーヘッドの中央部に形成された放出口130から放出されて、基板110の中心部に向けて流入される(A)。これにより、パージガス(運搬ガス)の基板上における直接的なパージ効果が減少され、パージガスの流入量を増やした場合であっても、蒸着速度の減少は抑えられる。加えて、第1及び第2反応ガスのそれぞれは、個々の反応ガスの放出口に逆流しづらく、その結果シャワーヘッドの内部及びガス供給ラインの汚染が防止される。このとき、第1反応ガスの放出口140は、基板110の上に吸着した第2反応ガスの過度なパージを防止すべく、基板110の縁部から外れるように、基板110の外側に向ければ良い。これは、前述したように該半径が基板の半径以上であるシャワーヘッドを用いることにより容易に成し遂げられる。

【0015】次に、図11乃至13を参照して、本発明による反応チャンバガス流入方法の他の実施の形態を詳細に説明する。図11は、本発明による反応チャンバガス流入方法の第2の実施の形態を示す図である。また、図12は、本発明による反応チャンバガス流入方法の第3の実施の形態を示す図である。また、図13は、本発明による反応チャンバガス流入方法の第4の実施の形態を示す図である。ここで、図10と同じ要素に対しては同じ参照符号を付し、その詳細な説明は省略する。

【0016】図11に示すように、本発明による反応チャンバガス流入方法の第2の実施の形態は、第1反応ガスの放出口142が第2反応ガスの放出口130に比べて基板110側にさらに延在された構造のシャワーヘッドを用いることにより、流入される第1反応ガス(C)と第2反応ガス(A)との相互逆流を一層効率よく防止することができる。これは、前述したように第1反応ガスの放出口が第2反応ガスの放出口に比べて下方にさらに延在されたシャワーヘッドを用いることにより容易に成し遂げられる。また、図12に示すように、本発明による反応チャンバガス流入方法の第3の実施の形態においては、シャワーヘッドが第2反応ガスのみを流入し(A)、第1反応ガスは反応チャンバの側面から基板11側に流入する(D)。そして、図13に示すように、本発明による反応チャンバガス流入方法の第4の実施の形態においては、シャワーヘッドが第2反応ガスのみを流入し(A)、第1反応ガスは反応チャンバの下方の縁部から流入する(E)。

【0017】一方、前述のような本発明による反応チャンバガス流入方法の実施の形態において、第1及び第2反応ガスは、それぞれ所定時間交互に流入するPCVD方式により流入しても良い。PCVD



は、本出願人により1998年9月29日付けにて出願され、1999年6月29日付けにて出願公開された特開平11-172438号公報、“化学気相蒸着法による金属窒化膜の形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法”に具体的な記載がある。これを参照すると、PCVDとは、第1反応ガス→パージガス→第2反応ガス→パージガスの順番に反応ガス及びパージガスを交互に所定時間流入して化学気相蒸着する方法であって、ALDに類似であるが、ALDは基板上に化学吸着された反応ガスのみを残してパージする一方、パルスCVDは化学吸着のみでなく、物理吸着された反応ガスまで残し、蒸着速度を顕著に速めた点で違う。

【0018】以下、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドをPCVDに適用した実施の形態について詳細に説明する。まず、図10乃至図13に示した装置のうちいずれかの構造をもつ反応チャンバ100に半導体ウェーハ110又は多数の基板が収納されたウェーハポート(図示せず)を引き込んで、反応チャンバ100内の温度及び圧力を所定のレベルに設定して安定化させる。

【0019】次に、第1反応ガス供給ラインに設けられた弁を解放して第1反応ガスを所定時間流入する(B、C、D又はE)。すると、ウェーハ110の縁部に向けて流入された第1反応ガスは、ウェーハ110上に物理的又は化学的に吸着させる。このとき、第1反応ガスの円滑な供給のため、運搬ガスを第1反応ガスと共に流入しても良い。この運搬ガスとしては不活性ガスをいい、且つパージガスのための供給ライン68を介して流入可能である。また、第1反応ガス供給ラインに設けられた弁を閉鎖して第1反応ガスの供給を遮断し、所定時間パージガスを流入して、ウェーハ110上に吸着せずに、シャワーヘッド及び反応チャンバの内部に残留している反応ガスをパージする。このとき、第1反応ガスと共に運搬ガスを流入した場合には、別途のパージガスを流入する必要がなく、第1反応ガスのみを遮断し、運搬ガスを流入し続けることによりパージを行う。

【0020】次に、第2反応ガスを所定時間流入する(A)。これにより、ウェーハ110の中心部に向けて流入された第2反応ガスは、ウェーハ110上に吸着してある第1反応ガスと反応して所望の物質膜を形成する。このとき、第2反応ガスの円滑な供給のため、不活性ガスよりなる運搬ガスを第2反応ガスと共に流入しても良い。さらに、第2反応ガスの供給を遮断し、所定時間パージガスを流入して、ウェーハ110上に物質膜を形成することなく、シャワーヘッド及び反応チャンバの内部に残留する反応ガスまたは汚染粒子をパージする。このとき、第2反応ガスと共に運搬ガスを流入した場合には、別途のパージガスを流入する必要がなく、第2反応ガスのみを遮断し、運搬ガスを流入し続けることによりパージを実行する。以上の如く本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドをPCVDに適用した実施の形態によると、第1反応ガスの流入→パージ→第2反応ガスの流入→パージといったサイクルを所望の膜厚または物質膜が形成されるまで繰り返すことができる。さらに、第1反応ガス及び第2反応ガスのうち、いずれかを先に流入するかは、形成しようとする膜の性質に応じて変更可能である。

【0021】次に、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドを用いて、PCVD方式により基板上に物質膜を蒸着した実験例を詳細に説明する。この実験例においては、従来の反応チャンバガス流入方法(従来の方法)による効果と本発明による反応チャンバガス流入方法(本発明による方法)の効果とを比較するため、それぞれ図3及び図6に示したシャワーヘッドを用い、基板上にTiN膜を形成した。第1反応ガスとしては $\text{NH}_3$ 、第2反応ガスとしては $\text{TiCl}_4$ 、運搬及びパージガスとしてはArを用いた。従来の方法及び本発明による方法それぞれの工程条件及び1サイクルは下記の通りである。

【0022】

<従来の方法> 基板温度: 500°C 圧力: 3Torr(約399Pa)

1サイクル:  $\text{NH}_3$  100sccm + Ar 120sccm(2秒) → Ar 120sccm(4秒) →  $\text{TiCl}_4$  3sccm + Ar 120sccm(2秒) → Ar 120sccm(4秒)

<本発明による方法> 基板温度: 500°C 圧力: 4Torr(約532Pa)

1サイクル:  $\text{NH}_3$  100sccm + Ar 600sccm(2秒) → Ar 600sccm(4秒) →  $\text{TiCl}_4$  3sccm + Ar 600sccm(2秒) → Ar 600sccm(4秒)

以上のような条件下で、それぞれ数十サイクルを行って得られた結果は、下記表1の通りである。

【0023】



【表1】

	従来の方法	本発明による方法
蒸着速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	$\approx 30$	$> 30$
汚染粒子の数	$> 8000$	$< 50$
面抵抗 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	150	116
面抵抗の均一度 (%)	14.3 (標準偏差) 30 (最大偏差)	8.4 (標準偏差) 14.1 (最大偏差)

【0024】表1から明らかなように、蒸着速度は2つの方法が似ているが、基板上に形成された汚染粒子の数からは顕著な違いが見られる。すなわち、従来の方法においては、8000個以上の汚染粒子が見られたが、本発明による方法においては、50個未満になっていることが見られた。一方、前述したように、従来の方法において運搬及びパージガス(Ar)の流量を増やすと、汚染粒子の数は減る。例えば、前述した条件による従来の方法において、Arの流量を600sccmに増やし、残りの条件は同一にすると、汚染粒子の数は減るが、蒸着速度は $8\text{\AA}/\text{min}$ 以下に低下した。この低い蒸着速度は、従来の方法を量産工程に適用しにくくする原因となる。

【0025】また、本発明による方法は、蒸着速度及び汚染粒子の数のみでなく、面抵抗及びその均一度の面からも、従来の方法に比べより良好な結果が得られることが分かる。すなわち、この実験例において蒸着したTiN膜は、一般に、バリア金属層として用いられることから、その面抵抗が小さければ小さいほど好ましいが、表1から明らかなように、本発明による方法は、従来の方法に比べ層小さい面抵抗値が得られたほか、その均一度の面からも、優れた結果が得られた。ここで、面抵抗は、4点探針方式により基板の49カ所にて測定した。

【0026】以上、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドを用い、P CVD方式により基板上に物質膜を蒸着した実験例を詳細に説明したが、本発明による方法は、2種類の反応ガスを用いる蒸着工程のみでなく、例えば、BST( $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ )などのように、3種類以上の反応ガスを用いる蒸着工程にも適用可能である。このように、3種類以上の反応ガスを用いる蒸着工程においては、図8に示したように、シャワーヘッド80を介して反応ガスを流入することができる。このとき、最も逆流しやすい反応ガスを第1反応ガス供給ライン82を介して基板の縁部に供給し、残りの反応ガスは、第2及び第3反応ガス供給ライン84、86を介して基板の中心部に供給する。また、第2及び第3反応ガスが互いに反応性がない場合、或いは弱い場合には、図6または図10乃至図13に示したように、シャワーヘッド60またはガス流入システムを用いても良い。すなわち、反応性の強いいずれかの反応ガスを第1反応ガス供給ライン62または140、142、144、146を介して基板の縁部に流入し、残りの第2及び第3反応ガスは、第2反応ガス供給ライン64又は130を介して基板の中心部に流入する。このとき、第2及び第3反応ガスは同時に流入しても良く、間をおいて順次流入しても良い。

【0027】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による反応チャンバガス流入方法及びそれに用いるシャワーヘッドによると、相互反応性のある反応ガスを、1つは基板の縁部に向けて流入し、残りは基板の中心部に向けて流入することにより、シャワーヘッド及び反応チャンバの内部における汚染粒子の生成が抑えられ、しかも蒸着速度が増大できる効果がある。

## 図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の混合式シャワーヘッドの構造を示す断面図。

【図2】図1に示されたシャワーヘッドの底面図。

【図3】従来の分離式シャワーヘッドの構造を示す断面図。

【図4】図3に示されたシャワーヘッドの底面図。

【図5】図3及び図4に示したシャワーヘッドを用いて基板上にTiN膜を形成するとき、パージガスの流量と蒸着速度との関係を示したグラフ。

【図6】本発明によるシャワーヘッドの第1の実施の形態を示す断面図。

【図7】図6に示したシャワーヘッドの底面図。

【図8】本発明によるシャワーヘッドの第2の実施の形態を示す断面図。

【図9】図8に示したシャワーヘッドの底面図。

【図10】本発明による反応チャンバガス流入方法の第1の実施の形態を示す図。

【図11】本発明による反応チャンバガス流入方法の第2の実施の形態を示す図。

【図12】本発明による反応チャンバガス流入方法の第3の実施の形態を示す図。

【図13】本発明による反応チャンバガス流入方法の第4の実施の形態を示す図。

【符号の説明】

100 反応チャンバ

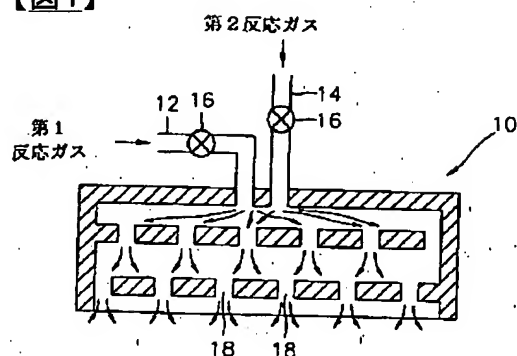
110 基板

120 基板ホルダ

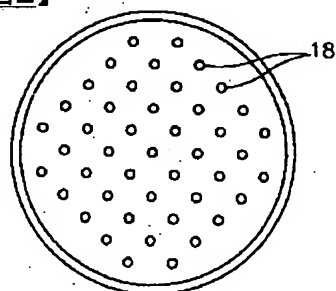
130、140 放出口

## 図面

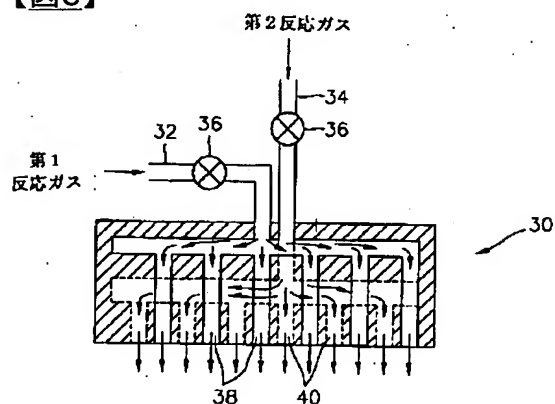
【図1】



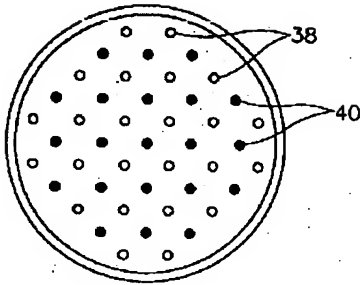
【図2】



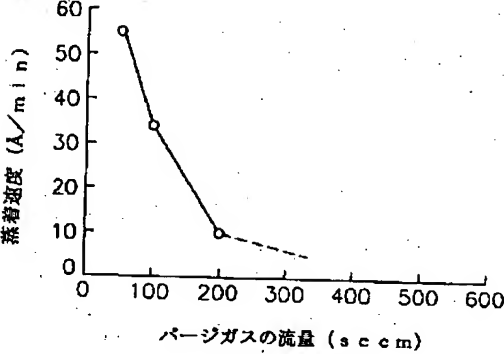
【図3】



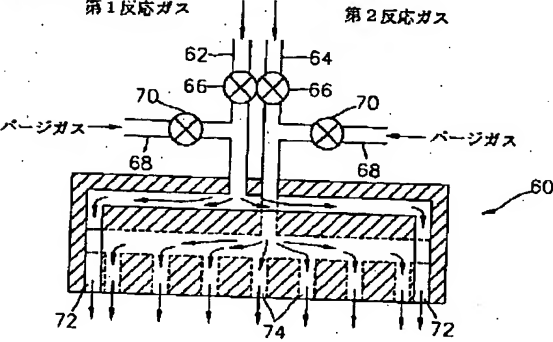
【図4】



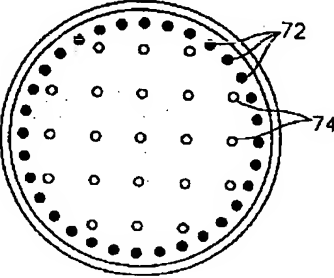
【図5】



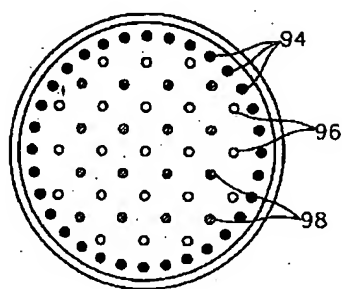
【図6】



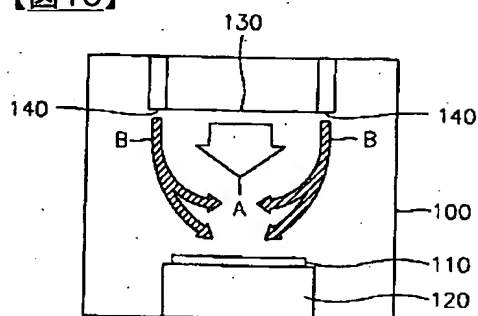
【図7】



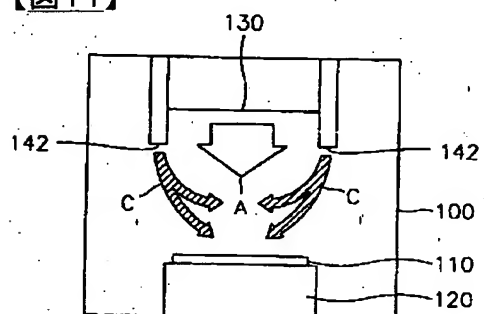
【図9】



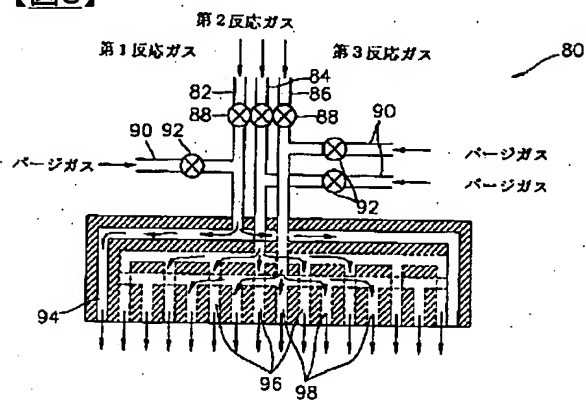
【図10】



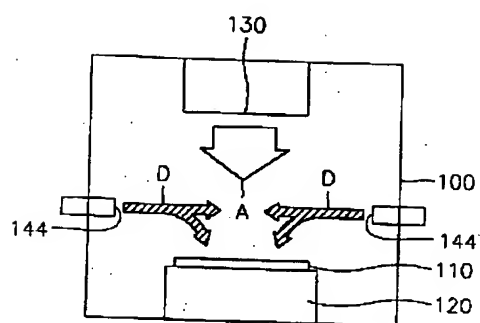
【図11】



【図8】



【図12】



【図13】

